

(6)

1/5/2 Links

Derwent WPIX

(c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.

000830538

WPI Acc No: 1971-72247S/197145

Stabilizing nylon 66

Patent Assignee: UNITIKA LTD (NIRA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|------|-------------|------|--------|------|
| JP 71038351 | B | | | | 197145 | B |

Priority Applications (No Type Date): JP 6776935 A 19671130

Abstract (Basic): JP 71038351 B

Stabilizing Nylon 66. Process comprises adding 0.001 to 2.0 wt. % of one or more Ba salts of mono- or diesters of orthophosphoric or phosphorous acid to the Nylon 66 before, during or after the polymerization.

Title Terms: NYLON

Derwent Class: A24; A61; E11

International Patent Class (Additional): C08G-000/00

File Segment: CPI

⑤Int.CI. ⑥日本分類
C 08 g 25 H 62
C 08 k 25 H 05
D 01 f 26 D 5
42 D 11

日本国特許庁

⑦特許出願公告

昭46-38351

⑧特許公報

⑨公告 昭和46年(1971)11月 11日

発明の数 1

(全4頁)

1

⑩ナイロン66の安定化法

⑪特 願 昭42-76935

⑫出 願 昭42(1967)11月30日

⑬發明者 阪田滉

京都市伏見区向島与五郎町1の73
内海直志

宇治市宇治琵琶16

朝原央

宇治市開町63の1

中村一太郎

寝屋川市木屋町5の1

⑭出願人 ユニチカ株式会社

尼崎市東本町1の50

代理 人 弁理士 児玉雄三

発明の詳細な説明

本発明はナイロン66の安定化法に係り、特に溶融状態における熱安定性を改良する方法に関するものである。

ポリアミド類の代表的なものとしてナイロン6とナイロン66があるが、ナイロン66の方がナイロン6よりも触点が高く、利用価値が大きい。しかしナイロン66はナイロン6よりも溶融状態における熱安定性が悪く長時間高温の状態に保持すると不溶、不融のポリマー分子鎖の網状化したゲル化物を生ずるという欠点を有している。この欠点のため重合温度は290℃を越えではならず、たとえこの温度以下においても高温状態で長時間保持することは極力避ける必要がある。例えば重合装置より溶融状態でポリマーを払い出す際にはその所要時間を短くしなくてはならない。

また紡糸に際しても高温にある時間を短くする必要がある。その他重合装置、紡糸装置において溶融ポリマーが滞留しているときには、ポリマーが長時間高温状態で保持される結果になり、かかる現象を少なくするよう装置設計ならびに操作を行なわなくてはならない。もしかかる注意を怠る

2

ときには、ナイロン66はゲル化し、操業に大きな支障を来すばかりでなく、その製品の機械的性質が低下する。たとえ注意を払つても熱分解さらにはゲル化の危険に常に曝され、しばしばトラブルを惹起し、したがつてナイロン66の熱安定性を改良しゲル化を防止することは当業者にとって古くより希求されていたところである。

このような熱安定性改良を目的として従来各種の添加剤が見出され、当業者間において使用されていることは周知のとおりである。

しかし現在まで十分満足なゲル化防止法は見出されていない。

本発明者らはこのようなナイロン66の熱安定性を改善しゲル化を防止するための添加剤として15 亜りん酸およびオルトリん酸のモノエステルまたはジエステルのバリウム塩類が極めて有効であることを見出した。

但し亜りん酸およびオルトリん酸のモノエステルまたはジエステルを形成するエステル形成基は20 アルキル基、アリール基よりなるクラスから選択された基であり、ジエステルの場合2個のエステル形成基は同一もしくは異種のものでもよく、また環形成をする場合にはアリーレンまたはアルキレン基であつてもよい。

本発明の添加剤の一例として、ジエチルーバリウム-ホスファイト、ジエチルーバリウム-ホスファイト、モノ-(2-エチルヘキシル)バリウム-ホスファイト、ジ(2-エチルヘキシル)-バリウム-ホスファイト、モノノーオクチルーバリウム-ホスファイト、ジエチルーバリウム-ホスファイト、ジラウリルーバリウム-ホスファイト、ジステアリルーバリウム-ホスファイト、モノフェニルーバリウム-ホスファイト、ジフェニルーバリウム-ホスファイト、ジ(ノニルフェニル)-バリウム-ホスファイト、ジエチルーバリウム-ホスフェート、モノノーオクチルーバリウム-ホスフェート、ジエチルーバリウム-ホスフェート、ジセオクチルーバリウム-ホスフェート、ジsec-オクチルーバリウム-

ホスフェート、モノ(2-エチルヘキシル)ーパリウムーホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)ーバリウムーホスフェート、ジデシルーバリウムーホスフェート、ジフェニルーバリウムーホスフェート、ジ(ノニルフェニル)ーバリウムーホスフェートなどが挙げられる。

これらは一種単独で使用するのみならず、二種以上を併用してもよい。

これらバリウム塩類と共に従来公知の熱安定剤例えばアリール有機窒素化合物等を併用することも可能である。

本発明を実施するには前記バリウム塩類を重合前あるいは重合中の系に添加してもよく、あるいは又重合後たとえばナイロン66チップをエクストルーダーで紡糸するときに加えることも好ましい方法である。

重合前に添加する場合には例えばヘキサメチレンジアミンーアジピン酸塩(66塩)の水溶液に添加するのがよく重合中に添加する場合にはたとえば66塩水溶液を密閉容器中で加熱して17.5 kg/cm² 200℃附近に達したときに添加するのが好ましい。このように重合前、重合中および重合後の適当な時期に添加することができる。添加量はナイロン66ポリマーに対し重量で0.001~2.0%の範囲内で用いられるが0.01~1.0%の範囲内が特に適当である。

本発明方法によるバリウム塩類の添加によりナイロン66の溶融状態における熱安定性が著しく改善された。

一般にナイロン66を270~310℃の高※30

*温で長時間加熱するとアミノ末端基の増加、カルボキシル末端基の減少が認められ、98%硫酸に不溶の網状ゲル化物を生成する。

本発明ではこれらの特性値をナイロン66の熱安定性を測定する尺度として用い、次の方法にしたがつて添加剤の効果を判定した。

ナイロン66粉末を硬質ガラス反応管に入れ60℃、10⁻³mmHgで24時間乾燥し、これを同減圧下に密封後300℃で所定時間加熱し、加熱後のポリマーについて上記特性値を測定した。

かかる方法で測定したナイロン66の熱安定性不良のものは、操業上しばしばトラブルを生じるが、熱安定性良好なナイロン66は、そのようなトラブルを生ずることが少なかつた。

15 本発明の安定化法はナイロン66に対して特に顕著であるが、ナイロン66ホモポリマーのみならずナイロン66を主体とする共重合体あるいはナイロン66のブレンド物に対しても適用することが可能である。

20 次に実施例を示して本発明を説明する。

実施例 1

ナイロン66粉末(添加剤なし)とナイロン66粉末にジルーオクチルーバリウムーホスファイト0.5%を添加した試料につき、300℃で熱安定性を調べた。次表に示すごとく、ジルーオクチルーバリウムーホスファイトを添加したナイロン66はアミノ末端基の増加量が少なく、ゲル状物も生成し難く熱安定性が比較試料に比べ著しく改善された。

| 加熱時間 | [NH ₂] ミリモル/g | 対照試料 | 添加試料 |
|------|-----------------------------|-------------|------------|
| 0 | [NH ₂] ミリモル/g | 0.055 | 0.055 |
| 2 | [NH ₂] | 0.181 | 0.077 |
| 4 | [NH ₂] ゲル化 % | 0.371 15 | 0.165 0 |
| 6 | [NH ₂] ゲル化 % | 0.582 40 | 0.245 0 |

加熱後におけるポリマーの色調における効果も認められ、無添加の場合は茶色に着色するのに対し、ジルーオクチルーバリウムーホスファイトを添加した場合には殆んど着色せず良好であつた。

40 実施例 2

実施例1と同様にモノ(2-エチルヘキシル)ーバリウムーホスファイト(正塩)を添加した試料と対照試料とを比較した。

| 加熱時間 | | 対照試料 | 添加試料 |
|------|-----------------------------|-------------|------------|
| 0 | [NH ₂] ミリモル/g | 0.048 | 0.048 |
| 2 | [NH ₂] | 0.204 | 0.088 |
| 4 | [NH ₂] ゲル化 % | 0.379 13 | 0.156 0 |
| 6 | [NH ₂] ゲル化 % | 0.613 42 | 0.256 0 |

上表のごとく、添加試料の熱安定性は極めて良 10%水100g、セバチン酸0.75モル%を仕込み、好であつた。

さらに対照試料として用いたナイロン66チップとモノ(2-エチルヘキシル)-バリウム-ホスファイトを0.1%添加したチップをエクストルーダーを使用して溶融紡糸し、紡糸性を比較した。15了させた。放圧後270℃で2時間後縮合を行なわせた。

エクストルーダー 直径 30mm L/D=10

紡糸温度 290℃

紡糸速度 600m/min

エクストルーダー滞留時間 15分

対照試料では1日1回のノズル交換を必要とした 20例1と同様に熱安定性を比較した。

が、添加試料では2日に1回で十分であつた。

実施例 3

ステンレス製オートクレープに66塩400g*

これにジフェニル-バリウム-ホスファイト1gを加える。系内を窒素置換した後、攪拌しつつオートクレープを昇温させ、200~210℃で2時間初期縮合を行ない、次いで放圧を1時間で終了させた。

かくして得たナイロン66と上記と全く同一条件でジフェニル-バリウム-ホスファイトを添加することなく製造したナイロン66につき、実施例1と同様に熱安定性を比較した。

結果は次表に示すごとく、添加試料の効果は極めて顕著であつた。

| 加熱時間 | | 対照試料 | 添加試料 |
|------|------------------------------|-------------|------------|
| 0 | [NH ₂] ミリモル/g | 0.047 | 0.048 |
| 2 | [NH ₂] | 0.195 | 0.085 |
| 4 | [NH ₂] ゲル化 % | 0.375 9 | 0.161 0 |
| 6 | [NH ₂] ゲル化 %% | 0.594 37 | 0.242 0 |

実施例 4

*一に混和した試料について300℃で熱安定性を調べた結果を次表に示す。

| 添 加 剂 (0.3%) | 300℃における加熱時間 | | |
|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | 0時間 [NH ₂] ミリモル/g | 4 時 間 [NH ₂]ゲル化% | 6 時 間 [NH ₂]ゲル化% |
| 対照試料: なし | 0.054 | 0.390 12 | 0.585 37 |
| 1 ジニアブチル-バリウム-ホスフェート | " | 0.163 0 | 0.234 0 |
| 2 ジ(2-エチルヘキシル)-バリウム-ホスフェート | " | 0.167 0 | 0.254 0 |

| | 添加剤 (0.3%) | 300℃における加熱時間 | | |
|---|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | 0時間 〔NH ₂ 〕 ミリモル/g | 4時間 〔NH ₂ 〕ゲル化% | 6時間 〔NH ₂ 〕ゲル化% |
| 3 | モノオクチルーバリウム 一ホスフェート(正塩) | 0.054 | 0.154 0 | 0.232 0 |
| 4 | ジフェニルーバリウム ホスフェート | " | 0.185 0 | 0.230 0 |
| 5 | ジーノニルフェニルーバ リウム一ホスフェート | " | 0.150 0 | 0.210 0 |

本発明の添加物を共存させた試料においては、アミノ末端基の増加量少なく、ゲル化%はいずれも0であり、熱安定性が対照試料に比べて著しく改善された。300℃で6時間保持した後の色調においても対照試料は茶色に着色するが、本発明による試料においては殆んど無色ないしはわずかに黄色味をおびるに過ぎなかつた。

実施例 5

内容積2ℓのステンレス製オートクレープに66塩400g、水100g、セバチン酸0.5モル%を仕込み、これにジーノニルフェニルーバリウム一ホスフェート2gを加えて後系内を窒素で置換した。攪拌しつつオートクレープを昇温させ、200～210℃で2時間初期縮合を行ない、次いで放圧を1.5時間で終了させた。放圧後270℃で2時間後縮合を行なわせた。

かくして得たナイロン66と上記と全く同一条件で添加剤なしで製造したナイロン66につき、130同様に熱安定性を比較した。

その結果においてもジーノニルフェニルーバリウム一ホスフェートを含むナイロン66はアミノ末端基の増加量が少なく、かつ無添加ナイロ

ン66のゲル化%が、4時間で8%、6時間で32%であるのに対し、本発明によるものは0で15あり、熱安定性が改善された。

特許請求の範囲

1 亜りん酸或はオルトリん酸のモノエステルまたはジエステルのバリウム塩(亜りん酸或はオルトリん酸のモノエステル又はジエステルのエステル形成基はアルキル基、アリール基からなる群より選ばれたものであり、ジエステルの場合にはそのエステル形成基が同一でも別個のものでもよく、又アルキレン基、アリーレン基によつて環構造を形成したものでもよい。)をナイロン66にその重合前、重合中または重合後に0.001～2.0% (重量)添加することによりなるナイロン66の安定化法。

引用文献

- 米国特許 2493597
- 米国特許 2630421
- 米国特許 2705227